

NaClO 降解双酚 A 的效果及反应机制

龙昕¹, 吴梦怡¹, 杨欣¹, 秦晓², 郭伟³, 徐斌¹, 唐玉霖¹

(1. 同济大学环境科学与工程学院 污染控制与资源化利用国家重点实验室, 上海 200092;

2. 同济大学 城市污染控制国家工程研究中心, 上海 200092; 3. 河北建设集团安装工程
有限公司, 河北 保定 071000)

摘要: 研究了 NaClO 降解双酚 A (BPA) 的效能与机理。结果表明, 在不同的 NaClO 投加量下, 当 pH 值为 9.0~10.0 时可获得较佳的 BPA 降解效果, 根据 NaClO 和 BPA 在水溶液中的形态分布可知, HClO 与 BPA⁻ 和 BPA²⁻ 的反应速率要远快于 BPA。当 pH 值为 9.5 时, 随着 NaClO 投加量从 1.0 mg/L 增至 10.0 mg/L, BPA 和 TOC 去除率均大幅提高。另外, 通过检测 BPA 降解产物对其降解路径与机理进行了分析。当 NaClO 投加量较低时, BPA 去除率较高, 而 TOC 去除率较低, 此时以氯的取代反应为主; 随着 NaClO 投加量的增加, 取代反应转变为氧化反应, 发生开环和进一步降解; 当 NaClO 投加过量时, 会生成更多 TCM 和 TCAA 等消毒副产物 (DBPs)。试验表明, 适量 NaClO 可有效降解 BPA, 并抑制 DBPs 的生成, 在特定浓度下可实现 30 s 的快速作用。

关键词: 双酚 A; NaClO; 氧化; 消毒副产物

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)03-0027-05

Degradation Effect and Mechanism of Bisphenol A by NaClO

LONG Xin¹, WU Meng-yi¹, YANG Xin¹, QIN Xiao², GUO Wei³, XU Bin¹,
TANG Yu-lin¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. Hebei Construction Group Installation Engineering Co. Ltd., Baoding 071000, China)

Abstract: The degradation effect and mechanism of bisphenol A (BPA) by NaClO were explored. Regardless of the initial concentration of NaClO, the optimal degradation effect was achieved when pH was between 9.0 and 10.0. According to the morphological distribution of NaClO and BPA in aqueous solution, the reaction rates of HClO with BPA⁻ and BPA²⁻ were faster than that with BPA. With the increase of NaClO dosage from 1.0 mg/L to 10.0 mg/L, the removal rates of BPA and TOC both increased when pH was 9.5. In addition, the degradation pathway and mechanism of BPA were analyzed by detecting the degradation products. When the dosage of NaClO was low, the removal rate of BPA was high, while the removal rate of TOC was low, which indicated that the removal of BPA was mainly ascribed to substitution reaction of chlorine. With the increase of NaClO dosage, the substitution reaction

converted into oxidation reaction, which led to chain scission and further degradation. When excessive NaClO was added, more disinfection by-products (DBPs) such as TCM and TCAA were generated. Appropriate dosage of NaClO could effectively degrade BPA and inhibit the formation of DBPs, achieving a rapid effect of 30 s at a specific concentration.

Key words: bisphenol A; NaClO; oxidation; disinfection by-products

双酚 A (BPA) 是一种人造环境激素类物质, 其通过与雌激素受体相互作用而干扰正常激素在机体内的代谢, 属于典型的内分泌干扰物 (EDCs)^[1]。BPA 可以通过多种途径进入环境, 主要包括工业废水的直接排放以及垃圾渗滤液的间接排放等^[2]。目前 BPA 的去除方法主要包括微生物降解法、光催化氧化法、化学氧化法等^[3-6], 其中, 化学氧化法可以将微量有机污染物氧化降解, 转化为无毒物质或降低其毒性, 在水处理中较为常见^[7]。NaClO 是自来水厂中常见的消毒剂, 其本身具有较强的氧化性, 可以氧化降解酚类化合物^[8]。已有研究表明, NaClO 对 BPA 有较好的去除效果, 但目前主要侧重于影响因素、降解效能及动力学研究^[9-11], 而 NaClO 降解 BPA 的中间产物和反应机制还有待进一步揭示。因此, 笔者考察了 NaClO 降解 BPA 过程中加氯量、pH 值及 BPA 形态等因素对 BPA 降解效果的影响, 分析了中间产物及可能的副产物, 同时推测可能的反应路径, 并对反应机制进行研究, 以期 NaClO 在 BPA 控制中的应用提供理论参考。

1 试验材料与方法

1.1 试剂和仪器

试验用双酚 A、NaClO、硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、硫酸 (H_2SO_4)、氢氧化钠 (NaOH) 均为分析纯, 甲醇为色谱纯; 试验用水为超纯水。

试验用主要设备包括磁力搅拌器、液相色谱 (LC)、总有机碳 (TOC) 测定仪、气相色谱-质谱联用仪 (GC/MS)、超高效液相色谱串联四极杆飞行时间二级质谱 (UPLC-Q-TOF MS)、超纯水机。

1.2 试验方法

试验在 200 mL 锥形瓶中进行, 控制 BPA 初始浓度为 5.0 mg/L, 温度为 25 °C, 反应过程中用磁力搅拌器进行搅拌。

投加不同量的 NaClO, 调整 pH 值分别为 3.0、5.0、7.0、9.0、10.0, 经过一定时间间隔后取样, 并加入硫代硫酸钠作为淬灭剂, 测定 BPA 及 TOC 浓度。

选择最佳 pH 值, 调整 NaClO 投量分别为 1.0、

5.0、10.0、20.0 mg/L, 经过一定时间间隔后取样, 加入淬灭剂后测定样品中的 BPA 及 TOC 浓度。

在最佳 pH 值和 NaClO 投加量下反应一段时间后, 通过 GC/MS 分析最终产生的消毒副产物, 通过 UPLC-Q-TOF MS 对中间产物进行鉴定和分析。

2 结果与讨论

2.1 pH 值的影响

pH 值会影响 NaClO 及 BPA 的形态分布, 对 NaClO 降解 BPA 的效果也会有明显影响。控制 NaClO 投加量分别为 1.0 和 5.0 mg/L, 考察不同 pH 值对 NaClO 降解 BPA 效果的影响。结果表明, 在两种 NaClO 投加量下, pH 值对 BPA 降解效果的影响规律一致, 即 NaClO 对 BPA 的降解效果随着 pH 值的升高而升高 (如图 1 所示, NaClO 投加量为 1.0 mg/L)。另外, 在 NaClO 投加量为 5.0 mg/L 的条件下, 当 pH 值分别为 3.0、5.0、7.0、9.0、10.0 时, TOC 去除率分别为 5.52%、10.60%、12.02%、15.00%、10.74%, 当 pH 值为 9.0 时 TOC 去除率最高。

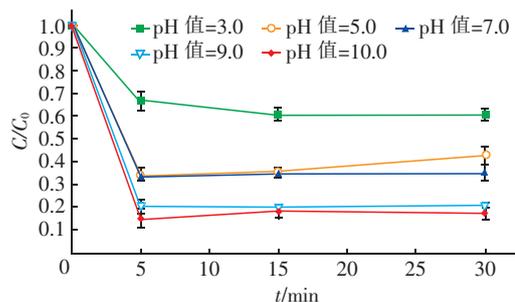


图1 不同 pH 值条件下 1.0 mg/L 的 NaClO 对 BPA 的降解效果

Fig.1 Degradation efficiency of BPA by NaClO of 1.0 mg/L at different pH

不同 pH 值条件下 BPA 的形态分布如图 2 所示。当 pH 值升高时, BPA 会转化为离子形态的 BPA^- 和 BPA^{2-} , 说明 NaClO 与 BPA^- 和 BPA^{2-} 之间的反应速率要比 BPA 快, 这是因为在酚类亲电子取代反应中, 反应速率与反应物的形态有关, 次氯酸钠与离子态酚类物质的反应速率是与分子态的 $10^4 \sim$

10^5 倍^[12-13]。当 pH 值升高到 10.0 时,TOC 降解效果略有下降,这是因为随着 pH 值的升高,次氯酸钠溶液中的有效成分从 HClO 变为 ClO^- ,而 ClO^- 的氧化能力要弱于 HClO,从而影响了 TOC 的去除效果。可见,pH 值对 BPA 的降解效果有显著影响,在合适的碱性环境下,BPA 的降解效果更好,这与文献中所报道的结果一致^[14]。

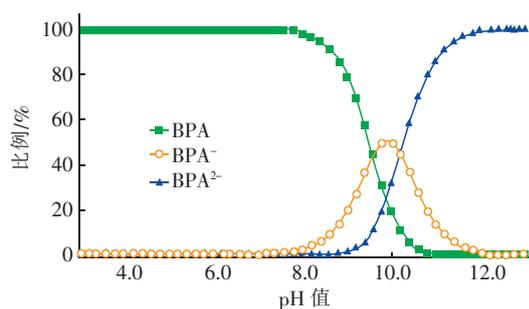


图 2 不同 pH 值条件下 BPA 的形态分布

Fig. 2 Species distribution of BPA at different pH

2.2 NaClO 投加量的影响

NaClO 投加量也是影响 BPA 降解效果的重要因素。在反应溶液初始 pH 值为 9.5 的条件下,不同投加量的 NaClO 对 BPA 的降解效果如图 3 所示。

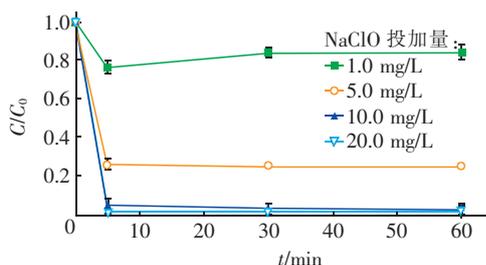


图 3 不同投加量的 NaClO 对 BPA 的降解效果

Fig. 3 Degradation efficiency of BPA at different dosages of NaClO

随着 NaClO 投加量的增加,BPA 和 TOC 的去除率显著提高,当 NaClO 投加量从 1.0 mg/L 增加到 10.0 mg/L 时,BPA 去除率从 23% 提高到 98%,而 TOC 去除率从 4.8% 提高到 43.7%,说明当 NaClO 浓度较低时,BPA 主要发生取代反应,这与已有的研究结果是一致的^[10]。随着 NaClO 投加量的增加,取代反应逐渐变为氧化反应,TOC 去除率大幅提高。当 NaClO 投加量进一步增加到 20.0 mg/L 时,BPA 去除率的提高不明显,TOC 去除率不升反降 (38.5%)。这可能是因为在 1.0 ~ 10.0 mg/L 范围内时,NaClO 投加量的增加有助于

氧化反应的进行,使更多的有机物被矿化为 CO_2 和 H_2O 。当 NaClO 投加量进一步增加后,取代反应生成的中间产物含氯量升高,而含氯有机物中的氯原子为强拉电子基团,电负性较高,难以被氧化降解^[15],最后仅被降解为小分子有机物,无法彻底矿化,因此 TOC 去除率反而降低。

在自来水氯化消毒过程中,NaClO 会与水中有机物反应,可能生成三卤甲烷和卤乙酸等多种具有“三致作用”的消毒副产物。为评估 NaClO 降解 BPA 过程中副产物的生成情况,在 pH 值为 9.5、BPA 初始浓度为 5.0 mg/L 的条件下,投加不同量的 NaClO 与 BPA 反应 30 s 后,采用 GC/MS 分析检测生成的副产物,发现主要生成三氯甲烷 (TCM) 和三氯乙酸 (TCAA) 两种副产物。当 NaClO 投加量从 10.0 mg/L 升高到 20.0 mg/L 时,TCM 和 TCAA 的生成量均大幅度增加 (如图 4 所示),但均未超过《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006) 规定的限值。因此,利用 NaClO 氧化去除 BPA 的安全性可以满足要求。

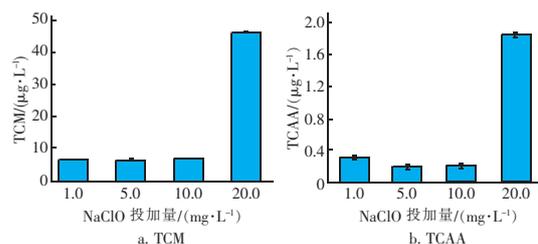


图 4 不同 NaClO 投加量下 TCM 和 TCAA 的生成情况

Fig. 4 Formation of TCM and TCAA at different dosages of NaClO

2.3 NaClO 降解 BPA 的反应动力学

在 BPA 初始浓度为 5.0 mg/L、NaClO 投加量为 10.0 mg/L、pH 值为 9.5 的条件下,BPA 及 TOC 去除率随反应时间的变化如图 5(a) 所示。可以看出,反应 30 s 后 BPA 和 TOC 去除率就基本达到稳定,分别在 97% 和 27% 以上,说明利用 NaClO 氧化降解 BPA 具有快速、高效的特点,在实际应用中,可在较短的接触时间内完成对 BPA 的去除。根据一级反应动力学,分别对 BPA 和 TOC 相对浓度的自然对数 $-\ln(C/C_0)$ 对时间作图,如图 5(b) 所示。可以看出,两者均呈现出良好的线性关系,相关系数分别为 0.995 2 和 0.987 6,说明 BPA 和 TOC 降解过程均符合一级反应动力学的规律,反应速率常数分别为 0.117 3 和 0.011 2 s^{-1} 。

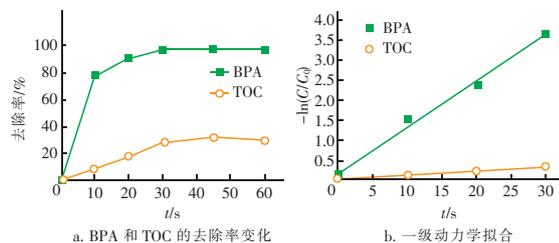


图5 BPA和TOC去除率的变化及其一级动力学拟合

Fig. 5 Change of BPA and TOC removal rates and first-order kinetic fitting

2.4 NaClO降解BPA的反应路径

考虑到BPA和TOC去除率的差异,NaClO降解BPA过程中会生成其他副产物。利用UPLC-Q-TOF MS对不同NaClO投加量下的中间产物进行检测分析,共检出6种主要的中间产物:产物I为一氯BPA($C_{15}H_{15}O_2Cl$),质核比(m/z)为261;产物II和III均为二氯BPA($C_{15}H_{14}O_2Cl_2$), m/z 为295,两者的区别是氯原子的取代位置不同;产物IV为三氯BPA($C_{15}H_{13}O_2Cl_3$), m/z 为329;产物V为4-(1-羟基-1-甲基-乙基)-2,6-二氯-苯酚($C_9H_{10}O_2Cl_2$), m/z 为219;产物VI为2,6-二氯-1,4-苯二酚($C_6H_4O_2Cl_2$), m/z 为177。

分析了不同NaClO投加量下BPA的降解路径,如图6所示。

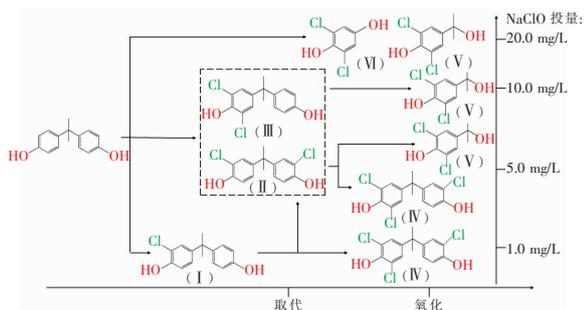


图6 NaClO对BPA的降解路径

Fig. 6 Degradation path of BPA by NaClO

在NaClO降解BPA的过程中,NaClO和BPA首先发生的是氯原子在苯环上的取代反应,主要取代的位置是羟基的邻位,生成4种氯代BPA(I、II、III、IV),然后发生氧化反应,氯代BPA其中一个苯环发生开环反应,生成4-(1-羟基-1-甲基-乙基)-2,6-二氯-苯酚(V)和2,6-二氯-1,4-苯二酚(VI)两种中间产物,然后再被进一步氧化为三氯甲烷和三氯乙酸等小分子产物,最终被部分矿化为二氧化碳和水,从而部分去除TOC。随着次氯

酸钠投加量从1.0 mg/L增加到20.0 mg/L,主要的中间产物从氯代BPA变成了苯酚的衍生物,继而被降解。其中,氯代BPA是具有细胞毒性的副产物,具有雌激素作用,并可能通过靶向体内的不同器官和系统而对人类健康造成重大风险,其毒性及对内分泌系统的不利影响甚至高于BPA^[16],因此,在降解过程中需要保证次氯酸钠的投加量,以减少中间产物氯代BPA的生成量。

3 结论

① 在BPA初始浓度为5.0 mg/L、NaClO投加量为10.0 mg/L、pH值为9.5的条件下,NaClO对BPA的降解迅速,反应在30 s内基本完成,符合一级反应动力学,BPA和TOC去除率分别可达到97%和27%以上。

② pH值和NaClO投加量对BPA降解效果均有明显的影响。随着pH值的升高,BPA由分子态转化为离子态,与NaClO的反应速率大大提高,但当pH值过高时,NaClO溶液中的有效成分从HClO变为氧化能力较弱的 ClO^- ,影响了对TOC的去除效果,在试验条件下,当pH值在9.0~10.0时对BPA的降解效果最好。当NaClO投加量从1.0 mg/L增加到10.0 mg/L时,BPA和TOC去除率均得到显著提高,但投加量继续增加到20.0 mg/L时,BPA和TOC去除率基本不再增加,且伴随着小分子消毒副产物TCM和TCAA生成量的显著升高。

③ 通过检测NaClO降解BPA过程中生成的主要产物发现,NaClO与BPA先发生取代反应,生成4种不同的氯代BPA,然后再发生氧化反应,生成4-(1-羟基-1-甲基-乙基)-2,6-二氯-苯酚和2,6-二氯-1,4-苯二酚等中间产物,而后再继续被进一步氧化,最终实现降解。

参考文献:

- [1] Shan J, Corvini P F X, Schaffer A, et al. Influence of the geophagous earthworm *Aporrectodea* sp. on fate of bisphenol A and a branched 4-nonylphenol isomer in soil [J]. *Sci Total Environ*, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.380.
- [2] Hu Y, Zhu Q, Yan X, et al. Occurrence, fate and risk assessment of BPA and its substituents in wastewater treatment plant: A review [J]. *Environ Res*, 2019. DOI: 10.1016/j.envres.2019.108732.
- [3] 王紫嫣,王荣昌,袁红丹. 硝化-膜生物反应器去除

- 双酚 A 的机理分析[J]. 中国给水排水, 2014, 30(1): 1-5.
- Wang Ziyang, Wang Rongchang, Yuan Hongdan. Removal of bisphenol A in nitrifying membrane bioreactor[J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(1): 1-5 (in Chinese).
- [4] Kuo C Y, Jheng H K, Syu S E. Effect of non-metal doping on the photocatalytic activity of titanium dioxide on the photodegradation of aqueous bisphenol A[J]. Environ Technol, 2019. DOI:10.1080/09593330.2019.1674930.
- [5] 马旭, 赵晓丹, 刘习武, 等. Ag/Ag₃PO₄ 可见光催化降解双酚 A 及动力学研究[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(9): 988-991.
- Ma Xu, Zhao Xiaodan, Liu Xiwu, et al. Performance and kinetics of photocatalytic degradation of bisphenol A by Ag/Ag₃PO₄ under visible light[J]. Environmental Pollution & Control, 2018, 40(9): 988-991 (in Chinese).
- [6] Zhang W, Zhang H, Yan X, et al. Controlled synthesis of bimetallic prussian blue analogues to activate peroxymonosulfate for efficient bisphenol A degradation[J]. J Hazard Mater, 2019. DOI:10.1016/j.jhazmat.2019.121701.
- [7] Westerhoff P, Yoon Y, Snyder S, et al. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(17): 6649-6663.
- [8] He G, Li C, Zhang T, et al. Transformation of bisphenol A during chloramination in a pilot-scale water distribution system; Effect of pH, flow velocity and type of pipes[J]. Chem Eng J, 2017, 312: 275-287.
- [9] 汪雪皎, 高乃云, 孙晓峰, 等. 次氯酸钠氧化消除水中 BPA 的影响因素和动力学[J]. 环境科学, 2007, 28(11): 2544-2549.
- Wang Xuejiao, Gao Naiyun, Sun Xiaofeng, et al. Influencing factors and kinetics of oxidation of bisphenol A in water with sodium hypochlorite[J]. Environmental Science, 2007, 28(11): 2544-2549 (in Chinese).
- [10] Li N, Jiang W, Ma M, et al. Chlorination by-products of bisphenol A enhanced retinoid X receptor disrupting effects[J]. J Hazard Mater, 2016, 320: 289-295.
- [11] 肖磊, 龚启迪, 金士威, 等. 高铁酸钾和次氯酸钠联用降解四溴双酚 A 的研究[J]. 环境污染与防治, 2015, 37(12): 20-23.
- Xiao Lei, Gong Qidi, Jin Shiwei, et al. Study on the degradation of tetrabromobisphenol A using potassium ferrate combined with sodium hypochlorite[J]. Environmental Pollution & Control, 2015, 37(12): 20-23 (in Chinese).
- [12] Gallard H, von Gunten U. Chlorination of phenols: kinetics and formation of chloroform[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(5): 884-890.
- [13] Rebenne L M, Gonzalez A A C, Olson T M. Aqueous chlorination kinetics and mechanism of substituted dihydroxybenzenes[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(7): 2235-2242.
- [14] Ding Y, Hu Y, Peng X, et al. Micro-nano structured CoS: An efficient catalyst for peroxymonosulfate activation for removal of bisphenol A[J]. Sep Purif Technol, 2019. DOI:10.1016/j.seppur.2019.116022.
- [15] 吴德光, 王铮, 王红武, 等. 含氯有机物非生物降解方法的最新研究进展[J]. 环境科学与管理, 2005, 30(6): 52-55.
- Wu Deguang, Wang Zheng, Wang Hongwu, et al. Latest study on abiotic degradation of chlorinated organic compounds[J]. Environmental Science and Management, 2005, 30(6): 52-55 (in Chinese).
- [16] Manon D, Steeve R, Nicolas V, et al. Chlorinated and brominated bisphenol A derivatives: Synthesis, characterization and determination in water samples[J]. Chemosphere, 2018, 213: 434-442.



作者简介: 龙昕(1995-), 女, 四川成都人, 硕士研究生, 研究方向为高级氧化水处理技术。

E-mail: 1732773@tongji.edu.cn

收稿日期: 2019-10-21